



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation⁶ : C08L 67/02, C08K 3/00, 3/08, 3/22, B29C 45/00</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/23566</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Juli 1997 (03.07.97)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/05636</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 16. December 1996 (16.12.96)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 195 48 319.7 22. December 1995 (22.12.95) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF MAGNETICS GMBH [DE/DE]; D-67059 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Norbert [DE/DE]; Maximilianstrasse 23, D-67159 Friedelsheim (DE). EICHER, Jochen [DE/DE]; Am Judenacker 13, D-67157 Wachenheim (DE). SARTOR, Karl-Heinz [DE/DE]; Blieskasteler Strasse 7, D-67063 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(74) Anwalt: KARAU, Wolfgang; BASF Aktiengesellschaft, D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: THERMOPLASTIC MOULDING MATERIALS BASED ON POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FOR USE IN INJECTION MOULDING OF PARTS</p> <p>(54) Bezeichnung: THERMOPLASTISCHE FORMMASSEN AUF BASIS VON POLYETHYLENTEREPHTHALAT ZUM SPRITZGIESSEN VON FORMTEILEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A thermoplastic moulding material based on polyethylene terephthalate contains preferably 37-96 wt % PET, 1-20 wt % polymer material containing preferably polyurethane, and approximately 4-30 wt % pigment-type stiffening agent of, in particular, metal and/or metal oxide CrO₂. The moulding materials can be advantageously processed in injection moulding and the resulting mouldings have advantageous properties, in particular higher density, compared to a comparable glass fibre-filled polybutylene terephthalate (PBT). The proposed thermoplastic moulding material can be advantageously used for small parts and housing parts, especially for electronic and data-processing devices.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Eine thermoplastische Formmasse auf Polyethylenterephthalatbasis enthält vorzugsweise 37 bis 96 Gew.-% PET, 1 bis 20 Gew.-% einer Polymer-Masse, enthaltend vorzugsweise Polyurethan, sowie etwa 4 bis 30 Gew.-% eines pigmentförmigen Verstärkungsmittels aus insbesondere Metall und/oder Metalloxid CrO₂. Die Formmassen sind im Spritzguß vorteilhaft verarbeitbar und die daraus hergestellten Formteile haben vorteilhafte Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich einer höheren Dichte, verglichen mit einem vergleichbaren Polybutylenterephthalat (PBT) mit Glasfasern gefüllt. Vorteilhaft verwendbar ist die thermoplastische Formmasse für Kleinteile, Gehäuseteile, insbesondere für Elektronik- und Datengeräte.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LU	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauritanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

WO 97/23566

PCT/EP96/05636

HERMOPLASTISCHE FORMMASSEN AUF BASIS VON POLYETHYLENTEREPHTHALAT ZUM SPRITZGIESSEN VON FORMTEILEN

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen und daraus hergestellte Spritzguß-Formteile.

- 10 Es sind vorwiegend aus Polyalkylenterephthalat bestehende Kunststoff-Mischungen bereits bekannt. Bekannt sind PET- und PBT-Mischungen mit ca. 30 % Glasfaser-Zusatz zur Erhöhung der Festigkeit, der Standfestigkeit und des E-Moduls. PBT-Mischungen werden für den Spritzguß bevorzugt, da sie sich leichter verarbeiten lassen als PET-Mischungen, aber sie haben eine geringere Festigkeit.

- Mit Ultradur® B4300G2 ist von der BASF Aktiengesellschaft eine glasfaserverstärkte PBT-Formmasse bekannt. (Diese Formmasse ist leicht fließend für den Spritzguß geeignet und enthält 10 Gew.-% Glasfasern. Die daraus hergestellten technischen Formteile sind steif, zäh und dimensionsstabil, z.B. für Programmschalter, Knebel, Knöpfe, Thermostatteile, Griffe von Heizapparaturen. (vgl. BASF Kunststoffe, Ultradur® Polybuthylenterephthalat (PBT) Sortimentsübersicht, Produktmerkmale Verwendung Richtwerte, April 1994)

- Es ist Aufgabe der Erfindung eine PET-Mischung bereitzustellen, die wirtschaftlicher herzustellen ist und die z.T. günstigere Parameter als bekannte PBT-Mischungen aufweisen.

- Die Aufgabe wird mit einer thermoplastischen Formmasse gelöst, die als wesentliche Komponenten A) 37 bis 96 Gew.-% eines thermoplastischen Polyethylenterephthalats, B) 1 bis 20 Gew.-% Polymer-Masse und C) 4 bis 30 Gew.-% eines pigmentförmigen Verstärkungsmittels enthalten.

Es ist auch vorteilhaft, wenn die thermoplastische Formmasse

- 40 als wesentliche Komponente A
69 bis 77 Gew.-%)
oder)
60 bis 77 Gew.-%)
oder) eines Polyethylenterephthalats
45 50 bis 60 Gew.-%)

WO 97/23566

PCT/EP96/05636

2

oder)
 41 bis 50 Gew.-%)

und

5

als wesentliche Komponente B

12 bis 20 Gew.-%)

oder)

10 bis 20 Gew.-%)

10 oder)

einer Polymer-Masse

4 bis 12 Gew.-%)

oder)

4 bis 6 Gew.-%)

15 und

als wesentliche Komponente C

20 bis 30 Gew.-%)

oder)

20 18 bis 30 Gew.-%)

oder)

eines pigmentförmigen

15 bis 21 Gew.-%)

Verstärkungsmittels enthält.

oder)

4 bis 21 Gew.-%)

25

Damit wird eine sehr günstige und problemlos spritzbare Formmasse erhalten, die sich wesentlich von bekannten Formmassen unterscheiden.

30 Ebenfalls vorteilhafte thermoplastischen Formmassen zum Spritzgießen von Formteilen enthalten überwiegend ein thermoplastisches Polyethylenterephthalat (PET), Pigmente und eine Polymermasse in einem Gewichtsverhältnis von

35 60 bis 77 Gew.-% Polyethylenterephthalat
 4 bis 12 Gew.-% Polymer-Masse
 4 bis 21 Gew.-% eines Pigment-Verstärkungsmittels,

wobei die daraus hergestellten Formteile mit einer Temperatur
 40 von oberhalb 245 bis 300°C spritzbar sind.

Ebenfalls vorteilhafte thermoplastische Formmassen zum Spritzgießen von Formteilen, enthaltend überwiegend ein thermoplastisches Polyethylenterephthalat und eine polymere Masse sind
 45 ben durch ein Gewichtsverhältnis von

WO 97/23566

PCT/EP96/05636

3

- 50 bis 60 Gew.-% Polyethylenterephthalat
10 bis 20 Gew.-% Polymer-Masse
20 bis 30 Gew.-% eines pigmentförmigen Verstärkungsmittels,

5 wobei die Formteile mit einer Masstemperatur zwischen etwa 245 bis 300°C spritzbar sind.

Es ist günstig, wenn die Formmassen als Polymer-Masse überwiegend Polyurethan enthalten, damit sie gut spritzgießbar und gut
10 verarbeitbar sind. Vorteilhaft ist auch, wenn der Feuchtigkeitsgehalt der Formmassen höchstens 0,1 Gew.-%, insbesondere 0,05 Gew.-%, beträgt.

Das Pigment-Verstärkungsmittel besteht zweckmäßig aus Metall-
15 und/oder Metalloxid-Pigmenten.

In zweckmäßiger Ausbildung können die Pigmente eine mittlere durchschnittliche Teilchengröße von kleiner/gleich 400 µm besitzen. Damit läßt sich eine gleichmäßige Pigmentverteilung errei-
20 chen.

Es ist auch vorteilhaft, wenn die Pigmente ein Längen-zu-Dicken-Verhältnis von etwa 5:1 bis etwa 15:1 aufweisen.

25 Die Eigenschaften der Spritzguß-Formteile lassen sich verbessern, wenn etwa 0,2 bis etwa 0,8, insbesondere etwa 0,5 Gew.-% Talkum in der Formmasse enthalten sind. Dadurch werden sowohl die Fließfähigkeit, die Entformbarkeit und die Oberflächenglätte der Formteile verbessert, bei Senkung des notwendigen hydraulischen
30 Drucks im System.

Die erfindungsgemäßen Formmassen sind auch günstig wegen ihrer sehr geringen isotropen Schwindung von längs und quer je etwa 0,2 % verwendbar.

35

Die Formmassen sind besonders vorteilhaft in Spritzguß-Vorrichtungen mit Verschußdüse und Heißkanal-System verarbeitbar, um optimale Formteile bei relativ guten Zykluszeiten herzustellen.

40 Kaltkanalvorrichtungen sind ebenfalls vorteilhaft verwendbar. Es ist praktisch auch günstig, wenn die Förderschnecken der Spritzgußvorrichtungen einen Durchmesser von 20 bis 80 mm, insbesondere von 25 bis 60 mm, besitzen.

45 Die Formmassen sind zweckmäßig auch im Mehrschichtspritzguß oder im Sandwichspritzguß verarbeitbar.

WO 97/23566

PCT/EP96/05636

4

Die Formmassen besitzen eine Dichte von größer/gleich $1,4 \text{ g/cm}^3$, insbesondere von $1,48 \text{ g/cm}^3$.

Die Formmassen können zweckmäßig Chromdioxid-Pigmente als Pig-
5 mente enthalten, die feinteilig sind und sich gut in der Form-
masse verteilen lassen.

Die Formmassen sind außerdem gekennzeichnet durch einen Volumen-
Fließ-Index (MVI) bei $275^\circ\text{C}/2,16 \text{ kg}$ von wenigstens etwa
10 $25 \text{ ml}/10 \text{ min}$.

Dadurch werden die Spritzgußeigenschaften, besonders gegenüber
Polybuthylenterephthalat-Formmassen, noch verbessert.

15 Spritzguß-Formteile aus den erfindungsgemäßen Formmassen weisen
zweckmäßig eine relativ große Dichte von größer/gleich $1,4 \text{ g/cm}^3$
auf, was für einige Anwendungen sehr vorteilhaft ist. Eine wei-
tere vorteilhafte Eigenschaft des Spritzguß-Formteils wird durch
Verwendung von Chromdioxid-Pigment erhalten, da eine im wesent-
20 lichen gleichmäßige Anthrazit-Farbe bei hohem Glanz erzielbar
wurde. Als weiterer Vorteil des Spritzguß-Formteils wird eine
sehr geringe Schwindung des Formteils von längs und quer etwa
 $0,2 \%$ erreichbar. Dadurch lassen sich vorteilhaft dimensions-
stabile Formkörper herstellen.

25

Ein relativ hoher E-Modul von $\geq 3.200 \text{ MPa/mm}^2$, insbesondere von
ca. 3.500 bis ca. 3.700 MPa/mm^2 , macht die Formmasse interessant
für viele Arten von hochwertigen Formteilen. Die Formmassen soll-
ten hinsichtlich der Spritzguß-Anwendung einen relativ niedrigen
30 Chloranteil von kleiner/gleich $0,5 \text{ Gew.}\%$, insbesondere keinen
Chloranteil aufweisen zur Vermeidung der Korrosion der Spritzguß-
vorrichtungen.

Die thermoplastische Formmasse enthält überwiegend Polyethylen-
35 terephthalat (PET) im Gew.-%-Bereich von 37 bis 96 Gew.-%, bevor-
zugt 60 bis 77 Gew.-%, oder auch 50 bis 60 Gew.-% oder auch 69
bis 77 Gew.-% oder auch 41 bis 50 Gew.-%.

Polyethylenterephthalat enthält in der Hauptkette einen aroma-
40 tischen Ring, der durch Ethylgruppen substituiert ist. Poly-
ethylenterephthalat ist ein Polyester aus Terephthalsäure und
einer C_2 -Diol-Komponente.

45

WO 97/23566

PCT/EP96/05636

5

Die als Polymer-Masse einzusetzende Komponente wird in einer Menge von etwa 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 12 Gew.-% oder 10 bis 20 Gew.-% oder 12 bis 20 Gew.-% oder 4 bis 6 Gew.-% verwandt.

5

Diese Polymer-Masse enthält vorzugsweise ein Polyurethan oder Polyurethan-Copolymerisate oder -Kondensate. Als Polymer-Masse kommen auch Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyacrylamid, Vinylpolymere wie Polystyrol, Polyvinyl-Propionat und Polyacrylnitril, 10 cellulosehaltige Bindemittel wie Celluloseester, insbesondere Cellulosenitrate, Celluloseacetate, Celluloseacetopropionat und Celluloseacetobutyrat, Phenoxyharze und Epoxyharze, in Betracht.

Die als Pigment-Verstärkungsmittel eingesetzte Menge sollte 4 bis 15 30 Gew.-%, zweckmäßig 4 bis 21 Gew.-% oder auch 20 bis 30 Gew.-% oder auch 18 bis 30 Gew.-% oder auch 15 bis 21 Gew.-% betragen.

Als pigmentförmige Verstärkungsmittel kommen oxidische Pigmente wie $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ und CrO_2 sowie metallische Pigmente wie Fe, Co 20 und Ni in Betracht. Diese Pigmente können weitere chemische Elemente und/oder Verbindungen enthalten. Die Pigmente sollen eine mittlere durchschnittliche Teilchengröße von kleiner/gleich 400 nm besitzen. Bei vorzugsweiser Verwendung von Chromdioxid (CrO_2) beträgt die Teilchengröße etwa 250 bis 300 nm. Die Metall- 25 und/oder Metalloxid-Pigmente oder Partikel können zweckmäßig ein Längen-zu-Dicken-Verhältnis von 5:1 bis 15:1 aufweisen. Bei CrO_2 -Pigmenten beträgt dieses Verhältnis etwa 15:1.

Als weitere pigmentförmige Zusatzstoffe oder Füllstoffe können 30 anorganische oder organische Pigmente verwendet werden, wie z.B. Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Zirkoniumoxid, Titaniumoxid, Ruß, Polyethylen, Polypropylen und auch thixotrope Substanzen, z.B. amorphe Kieselsäure.

35 Als Gleit- und Entformungsmittel kann die thermoplastische Formmasse grundsätzlich bis etwa zu 1 Gew.-% Carbonsäuren mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen wie Stearinsäure, Palmitinsäure oder Derivate, wie Salze, Ester oder Amide davon, sowie Ester des Pentaerythrits mit langkettigen Fettsäuren, enthalten.

40

Es hat sich für die Formmassen als zweckmäßig herausgestellt, wenn etwa 0,2 Gew.-% bis etwa 0,8 Gew.-%, insbesondere etwa 0,5 Gew.-% Talkum zugemischt sind. Dadurch wird die Spritzgußfähigkeit und die Entformbarkeit verbessert, als auch der Flamm- 45 schutz der Formkörper noch verbessert, der schon durch den oben erwähnten Metall- und/oder Metalloxid-Pigmentanteil erreicht wird, wobei diese Pigmente als Synergisten mit für Polyester be-

WO 97/23566

PCT/EP96/05636

6

kannten Flammschutzzusätzen, wie z.B. Ethylen- bis -tetrabrom-phthalimid und oligomere Tetrabrombisphenol A-Carbonate, eingesetzt werden.

- 5 Als Polymer-Masse zum Zwecke der vorliegenden Erfindung werden Polyurethan-Elastomere mit relativ spröden Polymeren wie Phenoxiharze, Polycarbonat, Polyesterharzen kombiniert, eingesetzt. Solche Polyurethane wurden durch Umsetzung von hydroxylgruppenhaltigen Polyethern oder Polyestern mit Isocyanaten hergestellt, 10 wobei die Polymermischungen auch mit Polyisocyanaten vernetzt sein können, z.B. wenn die mitverwendeten spröden Polymere OH-Gruppen aufweisen.

- Die Herstellung einer Dispersion aus der Polymer-Masse und dem 15 Pigment sowie eventuell auch unter Zugabe des Polyethylen-terephthalats kann in bekannter Weise so erfolgen, z.B. in einer Rührwerksmühle unter Zusatz von bekannten Dispergiermitteln, die Komponenten miteinander vermischt bzw. dispergiert werden. Dabei ist auch die Zugabe von Talkum und/oder anderen oben erwähnten 20 Füllstoffen vorteilhaft. Anschließend kann die fertige Dispersion in Extrudiereinrichtungen, als Extrudat geformt, abgekühlt und z.B. als Granulat zerkleinert werden.

- Es können auch z.B. die Polymer-Masse und das Pigment vorgemischt 25 werden und dann das PET und das Talkum und/oder andere Füllstoffe einzeln oder ebenfalls vorgemischt hinzugegeben werden. Die Mischtemperaturen liegen, wie auch die späteren Spritzgußtemperaturen zwischen etwa 245°C und 300°C, insbesondere bei etwa 260°C bis etwa 290°C.

- 30 Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zeichnen sich durch gute Spritzgußeigenschaften in Kaltkanal-, Stangenanguß-, Sandwich- und Heißkanal-Anspritztechniken mit Verschlußnadel-System auf. Die damit hergestellten Formkörper besitzen relativ 35 gute mechanische und elektrischen Eigenschaften (zur Abschirmung elektromagnetischer Wellen) und einen besonders geringen Verzug der Teile (Formstabilität). Die Formmassen sind daher geeignet zur wirtschaftlichen Herstellung von Kleinteilen, Spulen und Spulenkernen für streifenförmige Materialien, Gehäuseteilen, Behäl- 40 tern, insbesondere für die Unterhaltungs- und Datengeräteindustrie (Gerätegehäuse, einschließlich Zubehör dafür, wie Gehäuse für Aufzeichnungsträger wie Fotofilme, etc.), Montageteile für den Fensterbau, Schalen für Werkzeugkoffer usw..

45

WO 97/23566

PCT/EP96/05636

7

Beispiel

Es wurden folgende Komponenten eingesetzt:

- 5 A) Ein Polyethylenterephthalat mit einem mittleren Molekulargewicht \bar{M}_n (Zahlenmittelwert von etwa 30000 und einer Viskositätszahl von 73 ml/g (gemessen an einer 0,5 gew.-%igen Lösung in Phenol/o-Dichlorbenzol (Gew.-Verhältnis 1:1) (Netralen® SP 3700\$ der BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen).
- 10 B) Eine Polymer-Masse bestehend aus einem Isocyanatharz Desmodur® der Bayer AG, Leverkusen, vernetzt mit einem teilweise verzweigten Polyester aus Disäuren z.B. Desmolphen der 2000er Reihe der Bayer AG als Reaktionsmittel sowie insbesondere Di- oder Triole als Vernetzer zur Regelung des Reaktionsverlaufs.
- 15 C) Ein feinteiliges CrO₂-Pigment mit einer Teilchengröße von etwa 250 bis etwa 300 nm von Nadelform mit einem Längen-zu-Dicken-Verhältnis von etwa 15:1.
- 20

Die Komponenten wurden in einem Gewichtsverhältnis von etwa

25 Komponentenverhältnis A 70 Gew.-%

Komponentenverhältnis B 10 Gew.-%

Komponentenverhältnis C 20 Gew.-%

30 wie oben angegeben, dispergiert und unter Zugabe von 0,5 Gew.-% Talkum miteinander vermischt und extrudiert in Granulatform. Es ist auch möglich, erst ein Agglomerat herzustellen, dann mit Talkum zu vermischen und ein Granulat herzustellen.

35

Aus diesem Granulat wurden Probekörper hergestellt und charakteristische Werte am Granulat bzw. am Probekörper im Vergleich zu dem eingangs genannten BASF-Produkt Ultradur® B4300G2 gemessen.

40

45

WO 97/23566

PCT/EP96/05636

8

Technische Eigenschaft	I	II	Vergleich
Granulat			
Schmelze-Volumenrate MVR 250°/2,16 Kp [ml/10 min]		19	I wenigstens gleichwertig zu II
MVR 275°/2,16 Kp [ml/10 min]	28,6		
Schmelztemperatur (DSC) [°C]	244-253	220-225	höhere Schmelztemperatur bei I
Spritzguß			
Dichte [g/cm³]	1,48	1,37	I höhere Dichte als II
Zug E-Modul [MPa]	3200-3700	4500	I etwa 20 % niedriger
Streckspannung [MPa]	74	85	I etwa 13 % niedriger
Bruchspannung [MPa]	71	85	I etwa 16 % niedriger
Bruchdehnung [%]	3,9-4,5	3,8-4,1	I etwa 10 % höher
Schlagzähigkeit [KJ/m²] (+23°C)	28,4-29,7	45	I etwa 33 % niedriger
Kugeldruckhärte (358 N)/Mpa	160	160	I = II
Therm. Längenausdehnungskoeffizient/10 ⁻⁵ K (23-80)°C	5-9	4-5	I im Maximum mm 80 % höher
Durchschlagfestigkeit K20/P50 KV/mm	61	100	I um 39 % niedriger
Spez. Durchgangswiderstand /Ω · cm	1·10 ¹⁶	1·10 ¹⁶	I = II
Schwindungs- (Testkästchen) längs/quer/%	0,2/0,2	0,8/1,2	I um 300 % niedriger (längs) I um 500 % niedriger (quer)

I erfindungsgemäße thermoplastische Formmasse

II Ultradur® B4300 G2 (BASF AG)

WO 97/23566

PCT/EP96/05636

9

Der E-Modul ist abhängig vom PET-Anteil im Bereich von etwa 3250 MPa/mm² bei über 90 Gew.-% PET bis etwa 3700 MPa/mm² bei etwa 75 Gew.-% PET.

5

Die erfindungsgemäße thermoplastische Formmasse I wurde auch im Spritzgußverhalten getestet und erfüllte die gestellten Erwartungen. Die Masstemperatur lag dabei etwa bei 270°C bei einem Spritzdruck PE von zwischen 18 bis 50 bar und einem Nachdruck von 10 52 bar. Die Zykluszeit beim Spritzen von Probekörpern ergab sich zu 30 oder 40 P/sec. Als Spritzgußvorrichtung wurde eine Maschine vom Typ Windsor SP 80/3, Arburg 270E verwendet, mit 800 KN bzw. 500 KN Zuhaltkraft.

15 Ein Spritzgußwerkzeug mit offenem Heißkanal-System erwies sich als ungeeignet, daher ergeben sich Kaltkanal-, Stangenanguß-, Schirmanschnitt und Heißkanal-Werkzeuge, letztere mit Verschlußnadel-System, als zweckmäßig verwendbare Spritzgußwerkzeuge. Auch eignet sich die erfindungsgemäße Formmasse vorteilhaft für die 20 Verarbeitung im Mehrschichtspritzguß, z.B. mit Koinjektionstechnik oder im Sandwichspritzguß, insbesondere wegen der Formstabilität der Formmassen.

Es wurden weitere erfindungsgemäße Formmassen zu Testkörpern mit 25 unterschiedlichen Formen und Gewichten verspritzt mit dem Ergebnis, daß eine gleichmäßige Plastifizierung bei guter Entformbarkeit mit glatter und glänzender Oberfläche, ohne Werkzeugbelag und ohne Verbrennungen an den Testkörpern erreicht wurde. Der Schneckendurchmesser lag dabei bei 50 mm, die Masstemperatur 30 wurde von 250°C bis 280°C in 10 Grad-Schritten variiert sowie die Werkzeugtemperaturen von 50°C, 60°C, 75°C und 90°C eingestellt. Die Testkörper wurden sowohl im Schirmanschnitt- als auch im Punktanschnitt-Verfahren hergestellt.

35 Die Erfindung betrifft eine thermoplastische Formmasse auf Polyethylenterephthalatbasis, enthält vorzugsweise 37 bis 96 Gew.-% PET, 1 bis 20 Gew.-% einer Polymer-Masse, enthaltend vorzugsweise Polyurethan, sowie etwa 4 bis 30 Gew.-% eines pigmentförmigen Verstärkungsmittels aus Metall und/oder Metalloxid. Die Formteile 40 sind für den Spritzguß geeignet verarbeitbar und die daraus hergestellten Formmassen haben vorteilhafte Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich eines geringen Schwindungsfaktors und einer höheren Dichte verglichen mit einem vergleichbaren Polybutylenterephthalat (PBT) mit Glasfasern gefüllt. Vorteilhaft ver- 45 wendbar ist die thermoplastische Formmasse für Kleinteile, Gehäuseteile, insbesondere für Elektronik- und Datengeräte.

WO 97/23566

PCT/EP96/05636

10

Eine thermoplastische Formmasse auf Polyethylenterephthalatbasis enthält vorzugsweise 37 bis 96 Gew.-% PET, 1 bis 20 Gew.-% einer Polymer-Masse, enthaltend vorzugsweise Polyurethan, sowie etwa 4 bis 30 Gew.-% eines pigmentförmigen Stärkungsmittels aus Metall und/oder Metalloxid. Die Formmassen sind im Spritzguß vorteilhaft verarbeitbar und die daraus hergestellten Formteile haben vorteilhafte Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich einer höheren Dichte sowie sehr geringer isotroper Schwindung bei vergleichbarem hohen E-Modul, verglichen mit einem vergleichbaren Polybuty-
lenterephthalat (PBT) mit Glasfasern gefüllt.

Vorteilhaft verwendbar ist die thermoplastische Formmasse für Kleinteile, Gehäuseteile jeder Art, insbesondere für Elektronik- und Datengeräte.

15

20

25

30

35

40

45

WO 97/23566

PCT/EP96/05636

11

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen, enthaltend als wesentliche Kom-
5 ponenten
- A) 37 bis 96 Gew.-% eines thermoplastischen Polyethylen-
terephthalats
- 10 B) 1 bis 20 Gew.-% einer Polymer-Masse
- und
- C) 4 bis 30 Gew.-% eines pigmentförmigen Verstärkungsmit-
15 tels.
2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, enthaltend als
wesentliche Komponenten
- 20 A) 60 bis 77 Gew.-% eines thermoplastischen Polyethylen-
terephthalats
- B) 4 bis 12 Gew.-% einer Polymer-Masse
- 25 und
- C) 4 bis 21 Gew.-% eines pigmentförmigen Verstärkungsmit-
tels.
- 30 3. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, enthaltend als
wesentliche Komponenten
- A) 50 bis 60 Gew.-% eines thermoplastischen Polyethylen-
terephthalats
- 35 B) 10 bis 20 Gew.-% einer Polymer-Masse
- und
- 40 C) 20 bis 30 Gew.-% eines pigmentförmigen Verstärkungsmit-
tels.
4. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 3, enthaltend als
45 wesentliche Komponenten

WO 97/23566

PCT/EP96/05636

12

- 5 A) 41 bis 50 Gew.-% eines thermoplastischen Polyethylen-
 terephthalats
- B) 12 bis 20 Gew.-% einer Polymer-Masse
- und
- C) 18 bis 30 Gew.-% eines pigmentförmigen Verstärkungsmittels.
- 10 5. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 2, enthaltend als
 wesentliche Komponenten
- 15 A) 69 bis 77 Gew.-% eines thermoplastischen Polyethylen-
 terephthalats
- B) 4 bis 6 Gew.-% einer Polymer-Masse
- und
- 20 C) 15 bis 21 Gew.-% eines pigmentförmigen Verstärkungsmittels.
- 25 6. Thermoplastische Formmassen zum Spritzgießen von Formteilen,
 enthaltend überwiegend ein thermoplastisches Polyethylen-
 terephthalat und eine polymere Masse nach einem der Ansprüche
 1, 2 oder 5, gekennzeichnet durch ein Gewichtsverhältnis von
- 30 60 bis 77 Gew.-% Polyethylenterephthalat
 4 bis 12 Gew.-% Polymer-Masse
 4 bis 21 Gew.-% eines pigmentförmigen Verstärkungsmittels,
- 35 wobei die Formteile mit einer Massetemperatur zwischen etwa
 245 bis 300°C spritzbar sind.
- 40 7. Thermoplastische Formmassen zum Spritzgießen von Formteilen,
 enthaltend überwiegend ein thermoplastisches Polyethylen-
 terephthalat und eine polymere Masse nach einem der Ansprüche
 1, 3 oder 4, gekennzeichnet durch ein Gewichtsverhältnis
 von
- 45 50 bis 60 Gew.-% Polyethylenterephthalat
 10 bis 20 Gew.-% Polymer-Masse
 20 bis 30 Gew.-% eines pigmentförmigen Verstärkungsmittels.

WO 97/23566

PCT/EP96/05636

13

wobei die Formteile mit einer Massetemperatur zwischen etwa 245 bis 300°C spritzbar sind.

8. Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymer-Masse überwiegend Polyurethan enthält.
9. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Feuchtigkeitsgehalt höchstens 0,1 Gew.-%, insbesondere 0,05 Gew.-% beträgt.
10. Formmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Pigmente aus Metall und/oder Metalloxid bestehen.
11. Formmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Pigmente eine mittlere durchschnittliche Teilchengröße von kleiner gleich 400 nm besitzen.
12. Formmassen nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Metall- und/oder Metalloxid-Pigmente ein Längen-zu-Dicken-Verhältnis von 5:1 bis 15:1 aufweisen.
13. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,2 bis 0,8, insbesondere 0,5 Gew.-% Talkum enthalten.
14. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Spritzguß-Vorrichtungen mit Verschlußdüse und Heißkanal-System verarbeitbar sind.
15. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Spritzguß-Vorrichtungen mit Kaltkanal-System verarbeitbar sind.
16. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie im Mehrschichtspritzguß, insbesondere mit Koinjektionstechnik, oder im Sandwichspritzguß verarbeitbar sind.
17. Spritzguß-Formteil aus einer Kunststoff-Mischung nach Anspruch 1 bis 5 und einem oder mehreren Ansprüchen 6 bis 13 und 19, gekennzeichnet durch eine Dichte von $\geq 1,4 \text{ g/cm}^3$, insbesondere von $1,48 \text{ g/cm}^3$.

WO 97/23566

PCT/EP96/05636

14

18. Formmassen nach Anspruch 1 und einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Volumen-Fließ-Index (MVI) bei 275°C/2,16 kg wenigstens etwa 25 ml/10 min beträgt.

5

19. Formmassen nach Anspruch 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Pigmente aus CrO₂-Pigmenten bestehen.

20. Formteil aus den thermoplastischen Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 als wesentliche Komponente.

10

21. Formteil, im Spritzguß hergestellt, nach Anspruch 19 und 20, gekennzeichnet durch einen E-Modul von ≥ 3200 MPa/mm², insbesondere von ca. 3500 MPa/mm² bis ca. 3700 MPa/mm².

15

22. Spritzguß-Formteil nach Anspruch 20, hergestellt aus einer Formmasse nach Anspruch 15, gekennzeichnet durch eine im wesentlichen gleichmäßige Anthrazit-Farbe und einen hohen Glanz.

20

23. Spritzguß-Formteil nach Anspruch 18, gekennzeichnet durch eine geringe Schwindung des spritzgegossenen Teils von längs und quer, von etwa je 0,2 %.

24. Formmassen nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Förderschnecke der Spritzguß-Vorrichtung einen Durchmesser von 20 bis 80 mm, insbesondere von 25 bis 60 mm, aufweist.

25. Formmassen nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein Chloranteil nicht größer ist als 0,5 Gew.-% des Gewichts der Masse, insbesondere nicht vorhanden ist.

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP 96/05636

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C08L67/02 C08K3/00 C08K3/08 C08K3/22 B29C45/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 6 C08L C08K B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 542 177 A (KRIEK, GEORGE R. ET AL) 17 September 1985 see claims 1,3,5 see column 5, line 20 - line 53 ---	1,2,5,6, 8,10,20, 25
X	FR 2 316 283 A (GENERAL ELECTRIC COMP.) 28 January 1977 see claims 1,4,9 see page 4, line 28 - line 35 see page 10, line 5 - line 23 ---	1-3,6-8, 10,20,25
X	US 4 737 540 A (YOSHIDA, TOMOHIKO ET AL) 12 April 1988 see claim 1; example 4 see column 5, line 21 - line 23 ---	1,2,5,6, 20,25
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 April 1997

Date of mailing of the international search report

26.05.97

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Krische, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Int. Appl. No.
PCT/EP 96/05636

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 488 711 A (DU PONT) 3 June 1992 see claims 1-4; examples 1,8 see page 3, line 5 - line 32 ---	1,2,4,5, 13,20,25
X A	EP 0 423 507 A (GENERAL ELECTRIC) 24 April 1991 see claims 1,4-8 see page 2, line 4 - line 32 see page 4, line 4 - line 6 ---	1-7,10, 20,25 17
X Y	EP 0 303 449 A (POLYPLASTICS CO) 15 February 1989 see claims 1,3; example 1 see page 5, line 31 - page 6, line 1 ---	1-7,10, 20,25 19
Y	DATABASE WPI Week 7142 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 71-67827S XP002029764 & JP 46 036 451 B (TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO.) , 1971 see abstract ---	19
X	DATABASE WPI Week 9108 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-055800 XP002029765 & JP 03 007 757 A (TORAY IND.) , 14 January 1991 see abstract ---	1-5,10, 20,25
Y	---	19
Y	DATABASE WPI Week 8640 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 86-262048 XP002029766 & JP 61 190 560 A (FUJIKURA RUBBER WORKS LTD.) , 25 August 1986 see abstract ---	19
X	DATABASE WPI Week 8911 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-079559 XP002029767 & JP 01 026 673 A (CALP KOGYO KK) , 27 January 1989 see abstract ---	1,2,5, 10,20,25
A	---	17
	-/--	

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 96/05636

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 184 (C-0709), 13 April 1990 & JP 02 029437 A (TEIJIN LTD.), 31 January 1990, see abstract</p> <p>-----</p>	19

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 96/05636

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4542177 A	17-09-85	CA 1268885 A	08-05-90
		DE 3565684 A	24-11-88
		EP 0167889 A	15-01-86
		JP 61019617 A	28-01-86
FR 2316283 A	28-01-77	US 4279801 A	21-07-81
		AU 504456 B	18-10-79
		AU 1546976 A	05-01-78
		DE 2629539 A	27-01-77
		GB 1544862 A	25-04-79
		JP 52008057 A	21-01-77
		NL 7607255 A	04-01-77
US 4737540 A	12-04-88	JP 61089248 A	07-05-86
		JP 61089249 A	07-05-86
		JP 61089250 A	07-05-86
		KR 9511908 B	12-10-95
EP 0488711 A	03-06-92	JP 4198356 A	17-07-92
EP 0423507 A	24-04-91	US 5132353 A	21-07-92
		AU 633640 B	04-02-93
		AU 6475090 A	26-04-91
		CA 2027400 A	21-04-91
		JP 3185052 A	13-08-91
		JP 6041551 B	01-06-94
EP 0303449 A	15-02-89	JP 1045456 A	17-02-89
		JP 7021108 B	08-03-95
		CN 1031384 A	01-03-89

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHTInternationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/05636**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**

IPK 6 C08L67/02 C08K3/00 C08K3/08 C08K3/22 B29C45/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08L C08K B29C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 542 177 A (KRIEK, GEORGE R. ET AL) 17.September 1985 siehe Ansprüche 1,3,5 siehe Spalte 5, Zeile 20 - Zeile 53 ---	1,2,5,6, 8,10,20, 25
X	FR 2 316 283 A (GENERAL ELECTRIC COMP.) 28.Januar 1977 siehe Ansprüche 1,4,9 siehe Seite 4, Zeile 28 - Zeile 35 siehe Seite 10, Zeile 5 - Zeile 23 ---	1-3,6-8, 10,20,25
X	US 4 737 540 A (YOSHIDA, TOMOHIKO ET AL) 12.April 1988 siehe Anspruch 1; Beispiel 4 siehe Spalte 5, Zeile 21 - Zeile 23 ---	1,2,5,6, 20,25
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

* "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

* "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

* "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

* "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

* "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18.April 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26.05.97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Krische, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/05636

C (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 488 711 A (DU PONT) 3.Juni 1992 siehe Ansprüche 1-4; Beispiele 1,8 siehe Seite 3, Zeile 5 - Zeile 32 ---	1,2,4,5, 13,20,25
X A	EP 0 423 507 A (GENERAL ELECTRIC) 24.April 1991 siehe Ansprüche 1,4-8 siehe Seite 2, Zeile 4 - Zeile 32 siehe Seite 4, Zeile 4 - Zeile 6 ---	1-7,10, 20,25 17
X Y	EP 0 303 449 A (POLYPLASTICS CO) 15.Februar 1989 siehe Ansprüche 1,3; Beispiel 1 siehe Seite 5, Zeile 31 - Seite 6, Zeile 1 ---	1-7,10, 20,25 19
Y	DATABASE WPI Week 7142 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 71-678275 XP002029764 & JP 46 036 451 B (TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO.) , 1971 siehe Zusammenfassung ---	19
X	DATABASE WPI Week 9108 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-055800 XP002029765 & JP 03 007 757 A (TORAY IND.) , 14.Januar 1991 siehe Zusammenfassung ---	1-5,10, 20,25
Y	---	19
Y	DATABASE WPI Week 8640 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 86-262048 XP002029766 & JP 61 190 560 A (FUJIKURA RUBBER WORKS LTD.) , 25.August 1986 siehe Zusammenfassung ---	19
X	DATABASE WPI Week 8911 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-079559 XP002029767 & JP 01 026 673 A (CALP KOGYO KK) , 27.Januar 1989 siehe Zusammenfassung ---	1,2,5, 10,20,25
A	---	17
	-/--	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/05636

C(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 184 (C-0709), 13.April 1990 & JP 02 029437 A (TEIJIN LTD.), 31.Januar 1990, siehe Zusammenfassung -----	19

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/05636

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4542177 A	17-09-85	CA 1268885 A	08-05-90
		DE 3565684 A	24-11-88
		EP 0167889 A	15-01-86
		JP 61019617 A	28-01-86

FR 2316283 A	28-01-77	US 4279801 A	21-07-81
		AU 504456 B	18-10-79
		AU 1546976 A	05-01-78
		DE 2629539 A	27-01-77
		GB 1544862 A	25-04-79
		JP 52008057 A	21-01-77
		NL 7607255 A	04-01-77

US 4737540 A	12-04-88	JP 61089248 A	07-05-86
		JP 61089249 A	07-05-86
		JP 61089250 A	07-05-86
		KR 9511908 B	12-10-95

EP 0488711 A	03-06-92	JP 4198356 A	17-07-92

EP 0423507 A	24-04-91	US 5132353 A	21-07-92
		AU 633640 B	04-02-93
		AU 6475090 A	26-04-91
		CA 2027400 A	21-04-91
		JP 3185052 A	13-08-91
		JP 6041551 B	01-06-94

EP 0303449 A	15-02-89	JP 1045456 A	17-02-89
		JP 7021108 B	08-03-95
		CN 1031384 A	01-03-89
